

Corrigé type TD N° 04

Ex N° 1

- A - $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ (charge : +2)
- B - $\text{Fe}^{+3} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ (charge : -3)
- C - $\text{Fe}^{+2} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ (charge : -4)
- D - $\text{Hg}^{+2} + \text{uI}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{I})_4]^{-2}$ (charge : -2)
- E - $\text{Ni}^{+2} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (charge : +2)

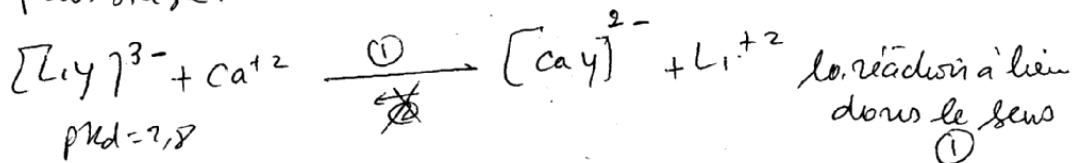
Ex N° 2

- Diammine argent (II)
- tétra ammonium zinc (II)
- tétra cyano cuivreate (II)
- Fer Penta carbonyle
- Diammine tétra cyanocobaltate (III)
- Hexa aqua Fer (III)
- Nomure de penta ammonium sulfato cobalt (III)

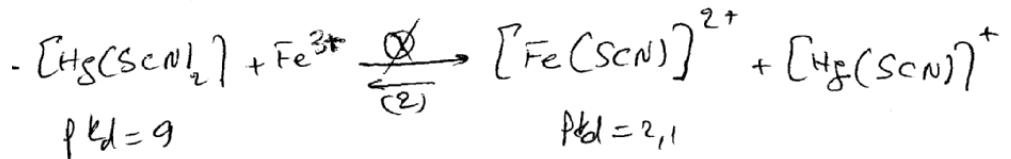
Ex N° 3

plus kd & } plus le complexe sera stable.
plus pKd & }

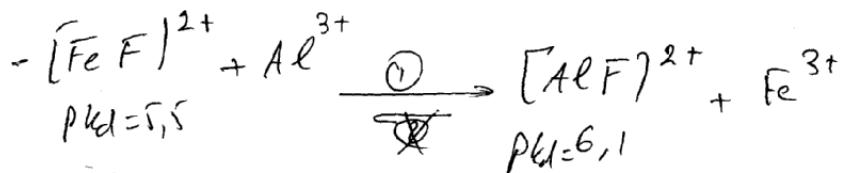
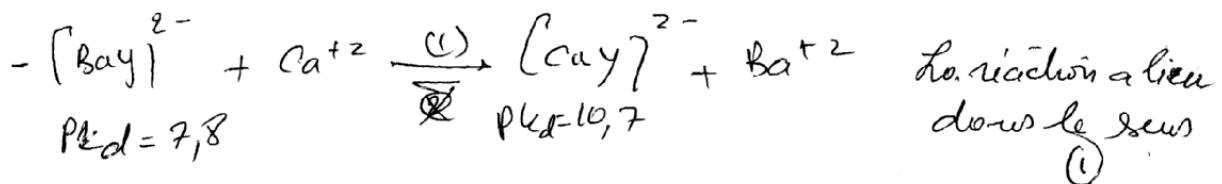
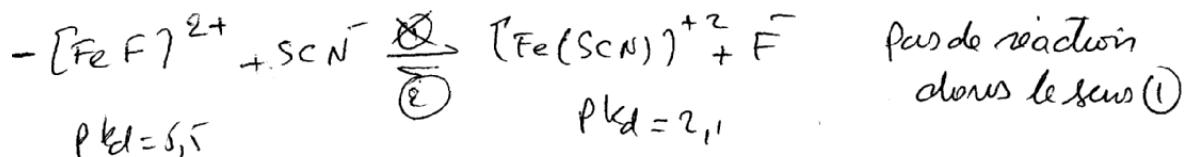
celui qui possède le pKd le plus élevé sera le complexe le plus stable.



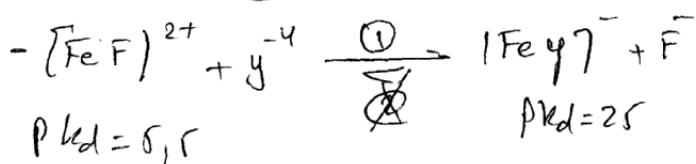
La réaction n'a pas lieu dans le sens $\textcircled{2}$



La réaction n'a pas lieu dans le sens ①

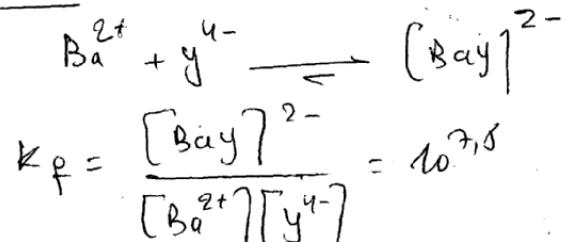


La réaction a lieu dans le sens ① pas de réaction dans le sens ②



La réaction a lieu dans le sens ①

Ex N° 4



$$\text{a/} - \left[\text{Ba}^{2+}\right] = 0,01 \text{M} \quad \text{et} \quad \left[\text{Y}^{4-}\right] = 0,01 \text{M}$$

$$\text{bilan de mati\`ere: } \left[\text{Ba}^{+2}\right]_{\text{tot}} = \left[\text{Ba}^{+2}\right]_{\text{libre}} + \left[\text{BaY}\right]^{2-} = 10^{-2} \text{M}$$

$$[Y^{4-}]_{\text{tot}} = [Y^{4-}]_{\text{libre}} + [BaY]^{2-} = 10^{-2} M$$

donc $[Y^{4-}]_{\text{libre}} = [Ba^{2+}]_{\text{libre}}$

$$[Y^{4-}] = \sqrt{\frac{[BaY]^{2-}}{k_f}}$$

à l'équilibre $[BaY]^{2-}$ est un complexe stable ($k_f > 10^7$)

on aura donc la quasi-totalité de Ba^{2+} ($10^{-2} M$) qui sera complexée sous forme de $[BaY]^{2-}$

$$\Rightarrow [Y^{4-}]_{\text{libre}} = \sqrt{\frac{[BaY]^{2-}}{10^{7,8}}} = 1,25 \cdot 10^{-5} M = [Ba^{2+}]_{\text{libre}}$$

Ce que confirme notre approximation ($1,25 \cdot 10^{-5} \ll 10^{-2}$)

b) $[Ba^{2+}]_{\text{tot}} = 0,01 M$ et $[Y^{4-}] = 0,1 M$

Bilan de Hartiére: $[Ba^{2+}]_{\text{tot}} = [Ba^{2+}]_{\text{libre}} + [BaY]^{2-} = 0,01 M$

$$[Y^{4-}]_{\text{tot}} = [Y^{4-}]_{\text{libre}} + [BaY]^{2-} = 0,01 M$$

$k_f \uparrow$ et supérieur à $10^7 \Rightarrow [BaY]^{2-} \approx 10^{-2} M$

$$\Rightarrow [Y^{4-}]_{\text{tot}} = [Y^{4-}]_{\text{libre}} + [BaY]^{2-}$$

$$[Y^{4-}]_{\text{libre}} = [Y^{4-}]_{\text{tot}} - [BaY]^{2-} = 10^{-1} - 10^{-2} = 0,09 M$$

Calcul de $[Ba^{2+}]_{\text{libre}}$ à partir de k_f :

$$k_f = \frac{[BaY]^{2-}}{[Ba]^{2+} \cdot [Y]^{4-}} \Rightarrow [Ba^{2+}] = \frac{[BaY]^{2-}}{[Y^{4-}] \cdot k_f}$$

$$\Rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01}{0,09 \times 10^{-18}} = 1,11 \cdot 10^9 \text{ M}$$

ce qui vérifie notre approximation

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{libre}} \ll ([\text{Ba}^{2+}])^{2-}$$

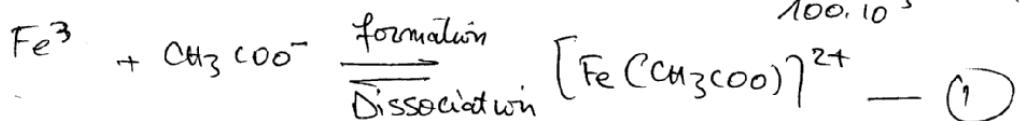
$$1,11 \cdot 10^9 \ll 10^{-2}$$

Ex N° 5
1 - acétoate fer (III)

$$n(\text{Fe}^{3+})_{\text{initial}} = n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{initial}} = 0,1 \times 30 \cdot 10^{-3} = 0,005 \text{ mol.}$$

Après le mélange des deux solutions

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{initial}} = C_0 = \frac{0,005}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ M}$$



$$t=0 \quad C_0 \quad C_0 \quad 0.$$

$$t=\infty \quad C_0-x \quad C_0-x \quad x$$

$$k_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}} = \frac{(C_0-x)(C_0-x)}{x} = 10^{-3,2}$$

$$k_d = \frac{(C_0-x)^2}{x} = 10^{-3,2}$$

$$x^2 - x(2C_0 + k_d) + C_0^2 = 0 \quad x = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

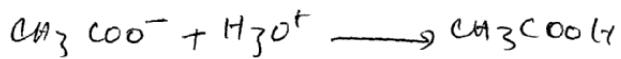
les concentrations des espèces sont respectivement :

$$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+} = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,05 - 4,47 \cdot 10^{-2} = 0,0053 \text{ M}$$

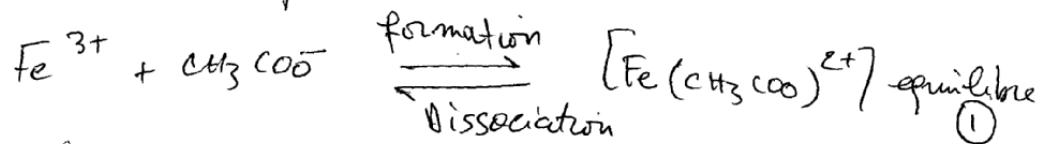
$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$$

3/- lorsqu'on ajoute des ions H_3O^+ , ils vont réagir les ions CH_3COO^- selon la réaction



on aura donc diminution des ions CH_3COO^-

D'après la loi de Le Chatelier, l'équilibre se déplace de manière à compenser ce qui est retenu.



l'équilibre ① va se déplacer vers la dissociation du complexe

4/- lorsque il n'y a que 1% des ions Fe^{3+} complexé
1% de Fe^{3+} est complexé et $[Fe(CH_3COO)^{2+}] = 0,05 \times 0,01 = 5 \cdot 10^{-4} M$
 $\Rightarrow [Fe^{3+}] = 0,99 \times 0,01 = 0,0099 M$

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][CH_3COO^-]}{[Fe(CH_3COO)^{2+}]} \rightarrow [CH_3COO^-] = K_d \left(\frac{[Fe(CH_3COO)^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

$$[CH_3COO^-] = 10^{-3,2} \frac{x 5 \cdot 10^{-4}}{0,0099} = 6,37 \cdot 10^{-6} M$$

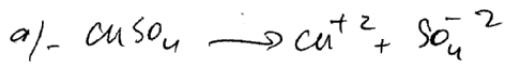
$$\begin{aligned} C_s &= [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [Fe(CH_3COO)^{2+}] \\ &\rightarrow [CH_3COOH] = C_s - [CH_3COO^-] - [Fe(CH_3COO)^{2+}] \\ &= 0,01 - 6,37 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4} = 4,949 \cdot 10^{-2} M \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,8} \frac{4,949 \cdot 10^{-2}}{6,37 \cdot 10^{-6}} = 0,123 \text{ M}$$

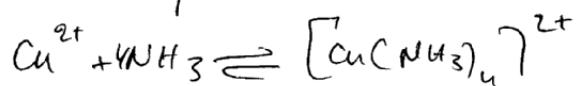
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,91$$

Ex N°06



$$[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ et } [\text{NH}_3] = 2,00 \text{ M.}$$

b) équilibre de complexation



$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 10^{-13,3}$$

* La quantité de CuSO_4 utilisée $= [\text{Cu}^{2+}]_{\text{Tot}}$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{Tot}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{Tot}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} + \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} [\text{NH}_3]^4}{K_d}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{Tot}} = 5 \cdot 10^{-11} + \frac{5 \cdot 10^{-11} \times 2^4}{10^{-13,3}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{Tot}} = 1,596 \text{ M}$$

* la quantité de CuSO_4 ($M=159,5$)

$$[\text{CuSO}_4] = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{Tot}} = 1,596 \text{ M}$$

$$C = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = C \cdot M \cdot V = 1,596 \times 159,5 \times 0,1$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = 197,38$$